

昭 53 6.29 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
 昭和50年特許願第153107号(特開昭
 52-26392号 昭和52年6月27日
 発行公開特許公報 52-264号掲載)につ
 いては特許法第17条の2による補正があったので
 下記の通り掲載する。

序内整理番号	日本分類
7311 07	25(1)H501.22
6424 45	26(3)E31/1

手続補正書 (特許法第17条の2
 第1項の規定による補正)

昭和52年6月1日

特許局長官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第153107号

2. 説明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の
 製造方法

3. 補正を下す者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

名称 日本ステレンペーパー株式会社

代表者 長野和吉

4. 代理人

住所(〒100)東京都千代田区内幸町2丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 相川泰吉

5. 補正により増加する説明の数 なし

6. 補正の対象

明細書、説明書詳述用を説明の項

7. 補正の内容

(1) 明細書 第9頁第9~10行 「50~90重量部」
 及び「60~120重量部」に訂正する。

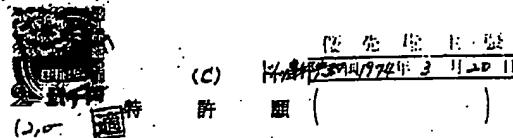
(2) " 第12頁第11行 「架橋」と「架橋」
 を訂正する。

(3) " 第12頁第15行、「30~10重量部」
 前に「好適である」を挿入する。

(4) " 第16頁第9行 「ポリエチ」を「ポリ
 エチ」に訂正する。

(5) " 第21頁第11行、第22頁第14行、
 及び第23頁第18行の「比重」を「外形
 比重」に訂正する。

(6) " 第7頁、第5~9行、「本發明においては
 ……好適である」を削除する。



特許庁長官 著者 英雄 聖

1. 発明の名称 ハンボウカノロ ゴクセイジンセイザリヨウ
発泡可能な合成樹脂材料

2. 発明者 住所 ドイツ連邦共和国 6711 ヘスハイム・レッシ
ンクシユトラーセ 11
氏名 ダルヘルト・ツイトラー (外2名)

3. 特許出願人 住所 ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィヒスヘ
ンケン・カール・ポツシユーストラーセ 38
氏名 (名称) (008) ベスフ・アクチエングゼルシヤフト
代表者 テートマー・ウイツテンベルク
同 ヨアヒム・ヘーゼ
国籍 ドイツ連邦共和国

4. 代理人 住所 東京都港区芝西久保田町24番地 25階ビル
氏名 弁理士 03404 小林 正雄
平105 電話 (03) 0914番



⑯ 日本国特許庁
公開特許公報

⑩特開昭 50-127965
⑪公開日 昭50.(1975)10.8
⑫特願昭 50-33081
⑬出願日 昭50.(1975)3.20
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6681 37
6681 37

⑭日本分類 ⑮Int.CI:
F44H 1/2
F44H 1/22 C08G 9/16

明細書

発明の名称

発泡可能な合成樹脂材料

特許請求の範囲

後記の材料が、オレフィン重合体へのステロールのグラフト重合物を含有することを特許とする、熱可塑性合成樹脂及び低分子有機物質の発泡剤から成る発泡可能な合成樹脂材料。

発明の詳細な説明

本発明は、オレフィン重合体へのステロールのグラフト重合物及び発泡剤を含有する発泡可能な合成樹脂材料に関する。

熱可塑性合成樹脂中に発泡剤を均質に分布させることにより発泡可能な熱可塑性合成樹脂が得られることは公知である。たとえば微粒状のステロール重合物をガス状もしくは液状の有機発泡剤と接触させることによる発泡可能なステロール重合物の製法が知られている。これはたとえば水性懸濁液中で行なうことができ、発泡剤として脂肪族炭化水素たとえばブタン、ベン

タン、ヘキサン、又はヘロゲン化炭化水素を用いることができる。このような発泡剤含有のステロール重合物は充分に貯蔵可能であり、したがつて費用のかかる技術的手段を要しないで、それを加工の場所に運搬し、そこで発泡させて泡状物質にことができる。

このような操作法は今までオレフィン重合物を基礎とする発泡可能な材料を製造するためには成功しなかつた。したがつて多くの場合にオレフィン重合物からの発泡可能な材料は、加熱に際しガス状物質を生成しながら分解して材料を膨張させる固体物質を発泡剤として含有している。しかしこの種の材料は型内で発泡させそして融着させて成形体とすることはできない。なぜならば膨張可能な粒子は、発泡の直後に容積が減少するからである。オレフィン重合物は、炭化水素又は塩素化炭化水素を用いて最終的に、該重合物の軟化点以上の温度において押出機内で混和し、そして押出機から排出して発泡させることができる。この手段により製造された泡状物質粒子も型内で融着させることができない。

なぜならば新たな加熱に際して粒子が吸着して型を充満しないからである。

ステロール重合物とオレフィン重合物を混合してこの混合物に発泡剤を混合すると、混合物は発泡可能であるが、得られる泡状物質はわずかな機械的強度しか有せず、冷後に細片になる。

したがつて本発明の課題は、熱可塑性合成樹脂及び発泡剤から、この欠点を有しない発泡可能な合成樹脂材料を提供することであつた。

この課題は本発明によつて、オレフィン重合物のステロールのグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより解決される。

本発明による合成樹脂材料は、それが特に未発泡のステロールグラフト重合物及びオレフィン重合物が少ないオレフィン重合物量において有り、性質を有する泡状物質に発泡し得るという利点を有する。たとえば本発明による発泡可能な材料から製造された泡状物質は、特定の溶剤に對し敏感でなく、すなわちこれに溶解されない。したがつて本発明による合成樹脂材料を加工して有利な性質を有する泡状物質になし

うることは予測不可能であつた。

本発明においてグラフト重合物とは、オレフィン重合物の存在下にステロールを重合させることにより得られるオレフィン重合体へのステロールのグラフト重合物を意味する。グラフト重合物のステロール含量は、好ましくは10～95重量%特に80～90重量%である。グラフト重合物を製造するためには、ステロールのほかにステロールと共重合可能な他のモノマー^{の全量}を、モノマー^{の全量}に対し50重量%以下の量で使用することができる。どのような共重合成分としてはたとえば下記のものが用いられる。ローメチルステロール、核ハロゲン化ステロール、アクリルニトリル、1～8個の炭素原子を有するアルコール及びアクリル又はメタクリル酸エチル、ビニルカルバゾール、あるいは置換可能な二重結合2個を含有する化合物たとえばブタジエン、ジビニルベンゾール又はブタンジオールジアクリレートの少量。

グラフト重合は自体公知の手段により行なわれる。たとえばオレフィン重合物粒子をステロ

ール及び重合開始剤と一緒に、^{空気を遮断して}高圧^半で押出機の混合室内で溶融することができ、その際ステロールがオレフィン重合物上にグラフト重合する。

オレフィン重合物のうちでは特にエチレン、プロピレン、ブテン-1又はイソブチレンの重合物が適している。その中でもエチレンの単独重合物及び共重合物が特に優れている。たとえば高圧重合法又は低圧重合法により得られ、0.85～0.965 g/cm³の密度を有するエチレン単独重合物を使用することができる。好ましいエチレン共重合物はコモノマーとして、他のオレフィンあるいはたとえば2～4個の炭素原子を有する酸のビニルエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又は1～10個の炭素原子を有するアルコール及びアクリル酸又はメタクリル酸エステルを含有する。さらに一酸化炭素、ステロール、塩化ビニル、二酸化硫黄、フタル酸エステル及びマレイン酸エステルも用いられる。オレフィン重合物の混合物、たとえばエチレン共重合物たとえばエチレン及び酢

酸ビニルからの共重合物と高圧法ポリエチレンもしくは低圧法ポリエチレンとの混合物を使用することもできる。

エチレン共重合物中におけるコモノマー含量は、好ましくは1～4.9重量%特に3～3.5重量%である。共重合物の溶融指数は広範囲に変動が可能であつて、特に0.1～1.000 g/10分(190℃×/2.16g)である。グラフト重合物粒子としては、0.1～5 mm特に0.5～2.5 mmの粒径を有するものが用いられる。

発泡剤としては好ましくは-50～+100℃の沸点を有する低分子有機物質が用いられる。換算状態でガス状又は液状の脂肪族又は脂環族の炭化水素、たとえばプロパン、ブタン、ベンタノン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソブタン、イソペンタン又はイソヘキサンを使用することが好ましい。またハロゲン化炭化水素たとえば塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、ジクロルシルオルメタン、トリフルオルクロルメタンも適する。さらにエーテルたとえばジメチルエーテルもしくはジエチルエーテル又はケト

ンたとえばアセトンも用いられる。これらの発泡剤は単独で又は混合物として使用することができる。これらは微細なグラフト重合物中に2~15重量%好ましくは4~10重量%の量で含有される。場合により発泡剤含有グラフト重合物に、アルコールたとえばエタノールを1~10重量%の量で発泡剤に追加して混合することも有利である。

発泡剤を含有するグラフト重合物粒子は、微細なグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより得られ、接触は常温で常圧又は加圧下に行なわれる。発泡剤は重合物を膨張させて均一に粒子内に分布する。発泡剤を粒子内に均一に分布させるためには、発泡剤含有雰囲気中における約0.5~50時間好ましくは1~30時間の滞留時間が必要である。この粒子は、グラフト重合物を発泡剤の水性懸濁液で処理することによつても得られる。特に好ましくは-10~+100°Cの温度で、0.1気圧^{以上}50気圧以下の圧力で操作する。発泡剤を過剰に用い、そして重合物が発泡剤の必要量を含有したときに、発

泡剤含有グラフト重合物を発泡剤から分離してもよい。

グラフト重合物は他の物質との混合物に加工することができ、防炎剤、染料、充填剤、難燃剤又は他の重合物質たとえばゴム様物質たとえばポリイソブチレンを含有することができる。

本発明の成形材料を発泡させ、そして発泡した粒子をそのまま使用することが可能である。すなわちたとえば軽量コンクリート用充填材として、土粒凝集剤としてあるいは肥料たとえばケープルビット^上等を軽用^上に使用することができる。またこの泡状粒子を、同様に泡状であつてよい結合剤と結合させることもできる。泡状粒子はさらに粉碎することが可能で、分散色料の展延剤として用いられる。

下記実施例の部及び%は重量に関する。

実施例1

0.918g/cm³の密度及び4g/10分(190°C/216kg)の溶融指数を有する高圧^上ポリエチレンに、過酸化ジベンゾイルを用いてステロールをグラフト重合させることにより製造

され、50%のステロール含量を有するステロールグラフト重合物100部を、1mmの粒径及び1~1.5mmの粒子長さを有する微粒子の形で気密に閉鎖された混合機内においてペンタン2部及び塩化メチレン5部と15分間混合する。次いでこの混合物を混合機内に2~4時間放置すると、発泡剤混合物を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

発泡剤含有粒子を、ステロール重合物の予偏発泡のため普通の予偏発泡装置を用いて、1.5ゲージ気圧の予偏圧力下に水蒸気で10秒間処理する。粒子は発泡して約30g/m³の高密度を示し、これはトルオールに不溶である。

実施例2

1.2%の酢酸ビニル含量、0.935の密度及び4g/10分(190°C/216kg)の溶融指数を有するエチレン-酢酸ビニル共重合物100部に、ステロール1.86部を重合開始剤としての過酸化ジベンゾイル1.2部を用いてグラフト重合させる。ステロール65%を含有するグラフト重合物が得られる。この重合物を1~

1.5mmの粒径に粒状化する。

この粒子を実施例1と同様にして、たたしふンタン3部及び塩酸メチル6部からの混合物と混合機内で処理すると、発泡剤を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

この粒子をます、2.5g/m³の高密度を示す予偏発泡粒子が得られるよう、1.5ゲージ気圧の水蒸気により予偏発泡させると、得られる粒子は酢酸^上ローブチルに不溶である。

実施例3

高圧法ポリエチレン20部をステロール80部及び過酸化ジクミル0.3部と共に水性懸濁液中で混合させると、ステロール80%を有するグラフト重合物が得られる。1.0~2.5mmの粒径を有する球状粒子を混合機内でベンタン8部を用いて処理する。1.2時間の滞留時間後に粒子を水蒸気で発泡させることができる。得られる発泡粒子は1.8g/m³の高密度を有し、発泡させない粒子と異なりトルオールに不溶である。

実施例4

実施例3からのグラフト重合物に、水性懸濁

液中での重合を終えたのち高められた温度又は常温でベンタン 6.8 部を添加する。常温では発泡剤の添加を常圧で行ない 90℃では 5 気圧で行なう。12 時間後に圧力が 1.2 気圧に低下して膨張が完了する。常圧では吸収に 20 時間を必要とする。水蒸気を用いる発泡により、18~20 g / g の高密度を有する粒子が得られる。

6.前記以外の発明者

住所 ドイツ連邦共和国 6520 ウォルムス・メリーケンシトラーセ 44
氏名 ロータール・ヘル
住所 ドイツ連邦共和国 6700 ルードヴィヒスハーフェン・オットワイラー・シュトラーセ 9
氏名 ハインツ・ミュラー-タム

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出願国 ドイツ連邦共和国
出願日 西暦 1974 年 3 月 20 日
出願番号 P 24 15 3219

出願人 パスフ・アクチエングゼルシャフト
代理人 弁理士 小林正雄